

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06029032 A**

(43) Date of publication of application: **04.02.94**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/02**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **04180977**

(22) Date of filing: **08.07.92**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor: **OKA YOSHIO**  
**SAKAMOTO TAKESHI**

**(54) HIGH POLYMER ELECTROLYTE FILM AND ITS  
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prolong the lifetime of a highpolymer electrolyte film and accordingly that of a solid high polymer fuel cell or an aqueous electrolyzing device, in which the electrolyte film is installed, by preventing breakage of the high polymer electrolyte film resulting

from repetitive swelling and contraction of an ion exchange resin produced during operation of a device in which the high polymer electrolyte film is installed.

CONSTITUTION: A high polymer electrolyte film concerned is formed from a high polymer porous film prepared by elongation and an ion exchange resin contained at least in the pores of the porous film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-29032

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E 9062-4K		
	8/10	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全3頁)

(21)出願番号	特願平4-180977	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)7月8日	(72)発明者	岡 良雄 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72)発明者	坂本 健 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 高分子電解質膜及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【効果】 高分子電解質膜を取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止し、高分子電解質膜の寿命、ひいてはそれを取り付けた固体高分子燃料電池や水電解装置などの寿命が延びる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【請求項2】 延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池、水電解装置などに用いる高分子電解質膜であって、装置の運転状況の繰り返し変化に対する破損のない高分子電解質膜及びその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池及び水電解装置などに用いる高分子電解質膜は、エネルギー効率の改善が求められており、そのためには高分子電解質膜の膜抵抗を低減する必要がある。そこで膜厚の減少が図られている。しかし、膜厚が薄くなると必然的に強度が低下するので、電解質膜を固体高分子型燃料電池や水電解装置に組み込む際に破れたり、組み込んだ後に膜の両側の圧力差によって膜が破裂したり、膜周辺の封止部分が裂けたりすることがある。

【0003】 このような損傷を防ぐため、高分子電解質膜及びその製造技術として特公平1-57693号は、イオン交換樹脂を織布に埋め込む方法を提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の織布などを補強材として用いた高分子電解質膜は、織布の繊維とイオン交換樹脂との界面にはがれが生じることがあり、その結果、イオン交換樹脂の脱落によって高分子電解質膜に穴があいてしまうなどの問題があった。

【0005】 その原因は以下の様に考えられる。イオン交換樹脂は水分の含有量の変化により膨潤及び収縮を起こす。一方、高分子電解質膜の補強材として用いられる織布は、このイオン交換樹脂の膨潤、収縮に対して、これを抑制する働きをし、織布の繊維とイオン交換樹脂の界面に応力が加わる。従って、水電解装置および固体高分子型燃料電池などのように、運転状況（出力など）が繰り返し変動する装置内では、上記応力の繰り返し発生により、界面に剥離が生ずるものと考えられる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、たとえイオン交換樹脂の含水量の変化が繰り返し生じても破損しない高分子電解質膜を開発すべく検討を続けた結果、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は、延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜、および延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特

徴とする高分子電解質膜の製造方法にある。

【0007】 本発明において用いる高分子多孔膜は以下のようにして作製されたものである。フッ素樹脂（たとえば、ポリテトラフルオロエチレンなど）またはその他の樹脂（たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなど）を特公昭42-13560号や特公昭51-18991号の様に結晶融点以下の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで延伸状態のまま結晶融点以上に加熱することにより3次元の網目構造の、本発明で用いる高分子多孔質とする。本発明の高分子電解質膜に用いる多孔質膜の好ましい膜厚は、10～200μm、好ましい平均孔径は、0.1～10μm、好ましい気孔率は、50～95%である。

## 【0008】

【作用】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、装置運転中の運転状況の繰り返し変化などに起因して生じる高分子電解質膜の破損を防ぐことができる。その理由は、必ずしも明らかでないが以下の通りであると考えられる。

【0009】 延伸により作製された高分子多孔膜は、3次元的な網目構造を有するため、どの方向に対しても伸縮性がある。従って延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、イオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じて伸縮するので、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面ではがれが生じにくくなり、高分子電解質膜の破損が防止される。

【0010】 また、2軸延伸により作製した多孔膜を用いると、3次元的な網目構造がさらに発達しているため、2軸延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子多孔膜はイオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じてより大きく伸縮するから、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面ではがれが一層生じにくくなり、高分子電解質膜の破損を防止する効果が増大する。

【0011】 本発明の高分子電解質膜は、好ましくはイオン交換樹脂の溶液を高分子多孔膜に含浸させ、その後乾燥させ、イオン交換樹脂を高分子多孔膜に定着させて製造する。溶剤は、イオン交換樹脂の種類に応じて選択すればよく、たとえば実施例で使用したパーフルオロカーボンスルホン酸の場合、イソプロパノールなどの溶剤が好ましく用いられる。

【0012】 溶剤中のイオン交換樹脂の濃度は、通常1～5%である。あまり濃度が低いと、必要な量のイオン交換樹脂を高分子多孔質膜に含有させるのに、含浸、乾燥工程を繰り返さなければならず、一方濃度が高すぎると、溶液の粘度が高くなって、含浸操作が面倒になり、あるいは、多孔質膜の内部まで溶液が十分浸透しない。

【0013】 乾燥温度も溶剤の種類に応じて適宜選択す

ればよく、必要なら減圧で乾燥してもよい。

【0014】乾燥後の高分子多孔質膜中のイオン交換樹脂の量は、多孔質膜1g当たり1~100g、好ましくは10~40gである。

【0015】

【実施例】

#### 実施例1

(I)ポリテトラフルオロエチレンを延伸して作製した多孔膜(平均孔径1 $\mu$ m、膜厚50 $\mu$ m、多孔率90%)に、パーフルオロカーボンスルホン酸[ナフィオン(Nafion、登録商標)、デュポン(DuPont)社]のイソプロピルアルコール5重量%溶液(アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)社)を含浸させ、60℃で乾燥させた。(II)この後、140℃で5分間、膜を熱処理した。ピンホールがなくなるまで(I)と(II)の操作を繰り返した(5回)。

【0016】次に、この膜を1N硫酸中に60~70℃で1時間浸漬した後、60~70℃で純水中に1時間浸漬して、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を-SO<sub>3</sub>Hに変換した。

【0017】比較例1

補強用織布として、200デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを横糸とし、200デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを縦糸として25メッシュに絡み織りしたものをを用いた。この補強用織布に、(I)5重量%のナフィオン溶液(アルドリッチ・ケミカル社製)を含浸させ、60℃で乾燥させた。(II)この後、140℃で5分間熱処理した。ピン

ホールがなくなるまで(I)と(II)の操作を、膜厚が50 $\mu$ mになるまで繰り返した(5回)。ピンホールは見られなかった。

【0018】次に、この膜を1N硫酸中に60~70℃で1時間浸漬した後、60~70℃で純水中に1時間浸漬し、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を-SO<sub>3</sub>Hに変換した。

【0019】実施例1及び比較例1で得られた膜それぞれを、「膨潤サイクルテスト」に付した。その結果、実施例1ではテスト後ピンホールは見られなかったが、比較例1の膜では20%にピンホールが発生した。

【0020】「膨潤サイクルテスト」は以下のように行う。高分子電解質膜を直径6cmの円形に切り、外周部(直径5cm)のところにO-リングを乗せ、ドーナツ状押え具で上下から挟み、押え具の6箇所をボルト/ナットで固定し、90℃の純水中に5分間浸漬した後に取り出し、100℃で5分間乾燥させる。この浸漬乾燥工程をを10回繰り返した後、イオン交換樹脂の脱落による穴の有無を目視により観察し、かつ膜の一方の面より加圧した場合の他方の面への空気のもれの有無を観察して、ピンホールの有無を評価する。

【0021】

【発明の効果】本発明の高分子電解質膜は、それを取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止する効果がある。従って、固体高分子型燃料電池や水電解装置などの分野で利用すると効果的である。